Tous les exercices sont indépendants et peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. ***Cependant, aborder chaque exercice sur des feuilles séparées.***

La plus grande importance sera donnée à la qualité de la présentation et à la précision de l'argumentation des réponses.

Toute égalité non homogène ou résultat numérique sans unité sera pénalisé*.*

Les résultats seront mis en valeur (encadrés, soulignés ...).

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

BON COURAGE !

--l'usage de la calculatrice n'est pas autorisé-------------------------------

CHIMIE : Equilibres acido-basiques *(durée conseillée : 1h10)*

EXERCICE 1 : Acide Sulfhydrique *(durée conseillée : 35min)*

L'acide sulfhydrique H_2S est un diacide.
On considère des solutions aqueuses à la température T = 298 K. A cette température le produit ionique de l'eau vaut $K_e = 10^{-14}$ et les constantes d'acidités des deux couples associées au diacide valent $pK_{A1} = 7{,}0$ et $pK_{A2} = 13$.

1) Associer à chaque pK_A le couple acide/base correspondant (justifier). Comment appelle-t-on l'espèce HS^- ?

2) Donner le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH de la solution (on justifiera son tracé).

3) On dissout 0,10 mol d'acide H_2S dans 2,0 litres d'eau (solution S_1 de concentration C_1). A l'équilibre, on mesure le pH de la solution : sa valeur est égale à 4,2.

a) Quelle est la réaction prédominante (ou prépondérante) ? Déterminer sa constante d'équilibre. Que peut-on en déduire sur l'avancement de cette réaction ?

b) En déduire que le pH de la solution à l'équilibre vérifie $pH = \frac{1}{2}(pK_{A_1} - \log(C_1))$. Faire l'application numérique : est-elle en accord avec la valeur mesurée ?

5) On ajoute, sans variation de volume, à la solution S_1, 1,0 gramme de soude $\{Na^+, OH^-\}$ solide, de masse molaire $M = 40\ g.mol^{-1}$ (solution S_2).

a) Quelle est la réaction prédominante ? Déterminer sa constante d'équilibre. Que peut-on en déduire sur l'avancement de cette réaction ?

b) En déduire les concentrations en espèces majoritaires présentes à l'équilibre dans la solution S_2. En déduire la valeur de son pH.

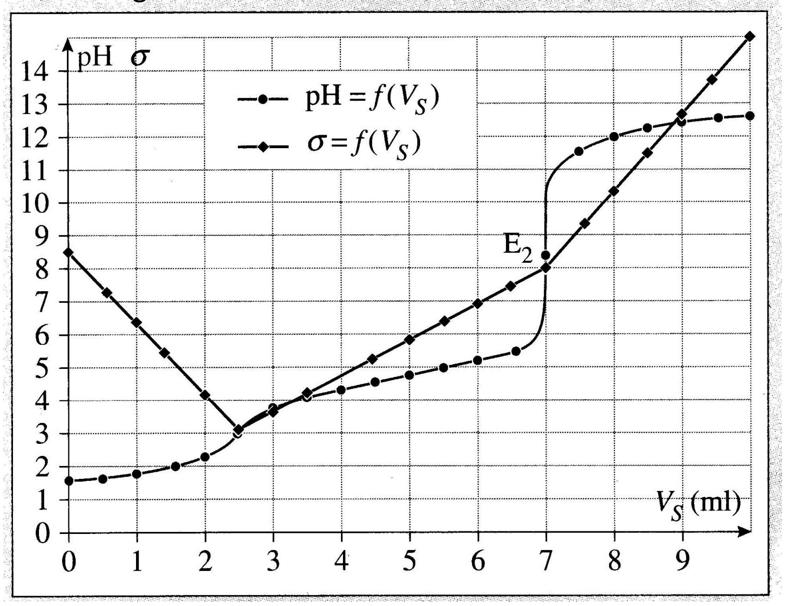
<u>Données numériques</u>:

$\log(5{,}0 \times 10^{-2}) = -1.3$

$\log\left(\frac{1{,}3}{3{,}7}\right) \sim -0{,}5$

EXERCICE 2 : Dosage d'un mélange d'acides *(durée conseillée : 35min)*

Les graphes ci-dessous donnent, à 25°C, l'évolution du pH et de la conductivité σ d'un volume $V_0 = 50{,}0$ mL d'un mélange **d'acide chlorhydrique (HCl : acide fort)** de concentration C_1 et **d'acide acétique (CH_3COOH : acide faible)** de concentration C_2 lors du dosage de ce mélange par une solution **d'hydroxyde de sodium (OH^-, Na^+)** de concentration $C_S = 0{,}50\ mol.L^{-1}$. V_S représente le volume de soude versé au cours du dosage.



On utilisera les données du tableau ci-dessous donnant les conductivités ioniques molaires limites (λ_i^o valeur limite de λ_i si la solution est très diluée)

ion	λ^o ($mS.m^2.mol^{-1}$)
H_3O^+	35,0
OH^-	19,9
Na^+	5,01
Cl^-	7,63
CH_3COO^-	4,09

Données : à 25°C $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-)$=4,8 et pK_e (produit ionique de l'eau)=14.

1) Donner, **en la justifiant** (équation du dosage, espèces présentes, comparaison des conductivités ioniques...), l'allure du graphe $\sigma = f(V_S)$ obtenu lors du dosage :

a) D'une solution d'acide chlorhydrique par une solution de soude.

b) D'une solution d'acide acétique par une solution de soude.

2) Expliquer alors l'allure du graphe $\sigma = f(V_S)$ obtenu lors du dosage du mélange (graphe ci-dessus) en précisant pour chacune des portions de droite l'origine de la variation de la conductivité (équation bilan, espèces présentes...). **On considère que les deux acides sont dosés séparément**.

3) Déterminer les concentrations C_1 et C_2.

4) En utilisant, si nécessaire, un tableau d'avancement, montrer que pour $V_S = \frac{1}{2}(V_{E1} + V_{E2})$, où V_{E1} *et* V_{E2} représentent les volumes équivalents, le pH est égal au pK_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^-. Donner sa valeur à l'aide du graphe.

5) Quelles sont les espèces majoritaires présentes à la deuxième équivalence E_2 ? En déduire que le pH de la solution à l'équilibre vérifie : $pH = \frac{1}{2}(pK_e + pK_A + \log(C_2'))$ avec $C_2' = \frac{C_2\ V_0}{V_0 + V_{E2}}$. Faire l'application numérique : est-elle en accord avec la valeur obtenue graphiquement ?

Donnée numérique: $\log(C_2') = -1.4$

PHYSIQUE : Optique *(durée conseillée : 1h50)*

EXERCICE 1 : Arc-en-ciel *(durée conseillée : 30min)*

Le phénomène d'arc-en-ciel est dû à la réflexion et à la réfraction de la lumière solaire dans les gouttes d'eau. On considère une goutte d'eau sphérique, d'indice *n*, dans laquelle un rayon provenant du soleil subit une réfraction (entrée du rayon dans la goutte), une réflexion (à l'intérieur de la goutte) et une seconde réfraction (sortie de la goutte). On note ***D*** **l'angle de déviation du rayon lumineux,** ***i*** **l'angle d'incidence sur la surface de la goutte et** ***r*** **le premier angle réfracté**.

1) A partir de la **figure 2 (ANNEXE 1)** faire un schéma complet (tracé des normales, indication des différents angles...) du trajet du rayon lumineux à l'intérieur de la goutte (représentée par un cercle).

Pour la réflexion, que valent l'angle incident et l'angle réfléchi ? Pour la seconde réfraction, que valent l'angle incident et l'angle réfracté ? (on attend des justifications)

2) A l'aide du schéma trouver l'expression de *D* en fonction de *i* et de *r*. *(Réponse : $D = \pi + 2i - 4r$)*

3) Comment faut-il se placer par rapport au soleil pour observer l'arc-en-ciel ? Faire un schéma représentant un rayon lumineux, une goutte d'eau et l'œil de l'observateur.

4) A quel phénomène est due l'irisation de l'arc-en-ciel ?

Les milieux transparents usuels ont un indice qui suit la loi de Cauchy : $n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2}$ avec a, b constantes positives et λ la longueur d'onde. En supposant que l'angle d'incidence est constant, **montrer que la déviation D est plus importante pour le violet que pour le rouge.**

5) On observe parfois un second arc-en-ciel au dessus du premier, proposer une explication.

EXERCICE 2 : Etude du prisme *(durée conseillée : 1h20)*

On désigne par prisme un milieu transparent homogène et isotrope d'indice n, limité par 2 dioptres plans non parallèles (figure 1). Ce prisme est plongé dans l'air dont l'indice de réfraction est assimilé à l'unité. L'angle du dièdre, noté A, est appelé angle du prisme.
L'intersection des deux dioptres constitue l'arête du prisme. On désigne par plan de section principale tout plan perpendiculaire à l'arête. Nous limiterons l'étude à des rayons lumineux incidents dans un plan de section principale (figure 2). L'angle d'incidence i est compris entre 0 et $\pi/2$ et on notera que l'orientation des angles est telle qu'ils soient tous positifs.

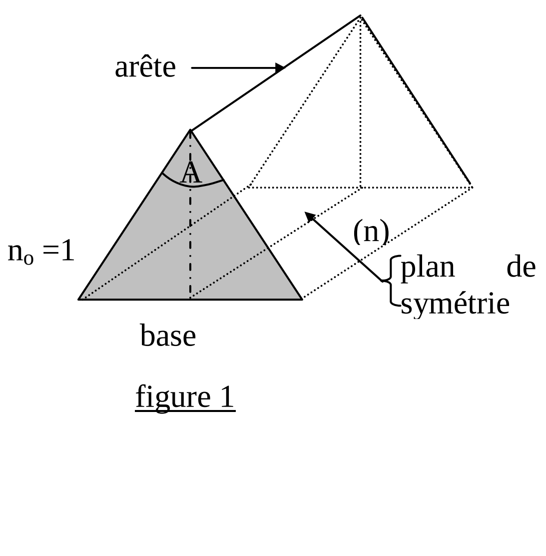


figure 1

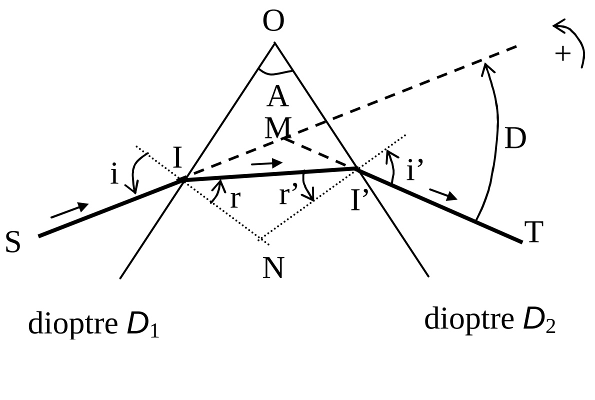


figure 2 dans le plan de section principale

1. Relations du prisme

On suppose dans cette question que le rayon émergent I'T existe. Le cheminement d'un rayon incident SI est représenté figure 2.

a) Justifier que ce cheminement s'effectue dans le plan de section principale contenant le rayon incident.

b) Ecrire les lois de Descartes de la réfraction en I et I'.

c) Montrer que A = r + r'.

d) Exprimer la déviation D, angle que fait I'T avec SI, en fonction de i, i' et A.

(Le rayon émergent est dévié vers la base du prisme, on a choisi sur la figure l'orientation de D, $\left(D=\left(\overrightarrow{I'T},\overrightarrow{SI}\right)\right)$, pour qu'il soit positif.)

2. Condition d'émergence

a) Montrer que l'émergence du rayon I'T n'est possible que si l'angle d'incidence vérifie la condition :

$i_0 < i < \frac{\pi}{2}$ avec $\sin(i_0)=n\sin(A-\theta)$ tel que $\sin\theta=\frac{1}{n}$.

b) Montrer une seconde condition d'émergence que doit vérifier l'angle A du prisme : $A \leq 2\theta$.

(On utilisera le cas de la réfraction limite du rayon réfracté II'.)

3. Variation de D avec i

Le prime étant éclairé en lumière monochromatique, n est constant. On fait varier l'angle d'incidence i dans la plage $\left]i_0,\frac{\pi}{2}\right[$. La courbe représentant D en fonction de i est donnée **figure 3 (ANNEXE 1)**. On se propose de justifier sans calculs de variation l'allure de cette courbe.

a) Justifier que deux valeurs i_1 et i_2 de l'angle d'incidence i conduisent à une même valeur de la déviation D. (On pourra utiliser le principe de retour inverse de la lumière)

b) Justifier, alors, l'existence d'un extremum de D(i), D_m, obtenu lorsque $i = i' = i_m$.

c) Déterminer en fonction de A la valeur de $r = r_m$ et $r' = r'_m$ associée à $i = i_m$.

d) Tracer sur la **figure 4 (ANNEXE 1)** le cheminement du rayon lumineux lorsque $i = i_m$. On justifiera son tracé.

e) Montrer que l'indice n du prisme vérifie la relation : $\sin\left(\frac{A+D_m}{2}\right)=n.\sin\left(\frac{A}{2}\right)$.

4. Variation de D avec la longueur d'onde

Le prisme est éclairé en lumière blanche. L'indice du prisme varie avec la longueur d'onde selon la relation $n=\alpha+\frac{\beta}{\lambda_o^{\,2}}$ avec λ_o longueur d'onde dans le vide, α *et* β sont des constantes positives.

a) L'angle d'incidence i étant fixé. Montrer qualitativement en utilisant les relations du prisme obtenues dans la partie 1 que D augmente lorsque n augmente.

b) Le prisme disperse la lumière, justifier cette affirmation et indiquer sur la **figure 5 (ANNEXE 1)** la couleur des rayons extrêmes du spectre obtenu en sortie.

ANNEXE 1 - A rendre avec la copie -

NOM-Prénom : ....

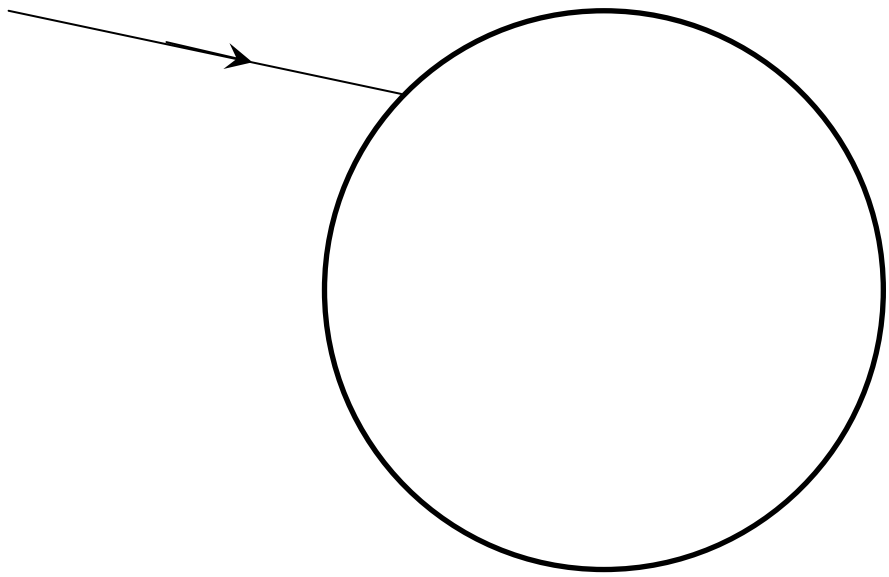


Figure 2

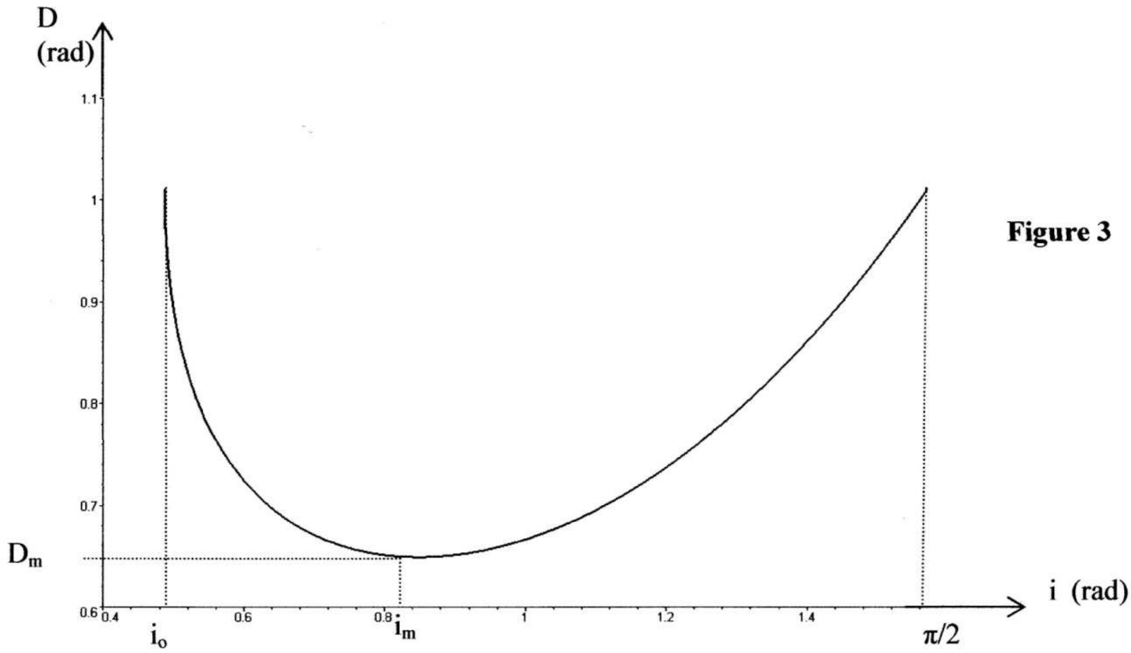


Figure 3

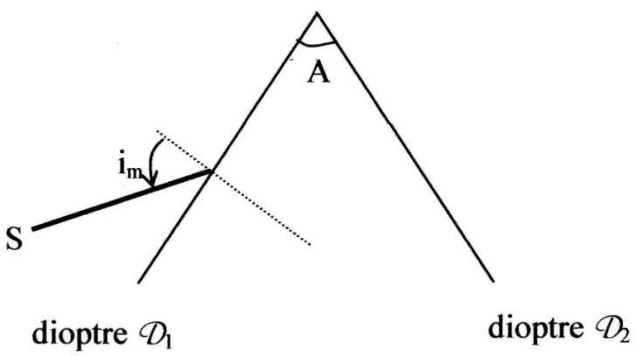


Figure 4

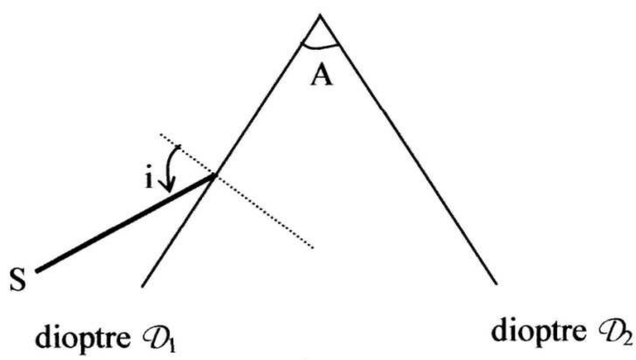


Figure 5